

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-057620

(43)Date of publication of application : 24.03.1986

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
// C07C 93/26
C07C101/68

(21)Application number : 59-181567

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 30.08.1984

(72)Inventor : NAKAJIMA KOHEI
NISHIO KAZUAKI
KOYAMA TOSHIYA

(54) PHOTSENSITIVE POLYIMIDE SOLUBLE IN ORGANIC SOLVENT

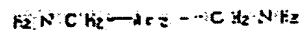
(57)Abstract:

PURPOSE: A polyimide that is derived from an aromatic tetracarboxylic acid and 2 specific aromatic diamine, thus enabling the formation of colorless, clear films of high heat resistance, good electrical and mechanical properties, because it has good storability enough to be satisfactorily stored as an organic solvent solution.

CONSTITUTION: Copolycondensation reaction between (A) an aromatic tetracarboxylic acid such as 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid, (B) B1: an aromatic amine of formula I (Ar1 is an aromatic residue bearing photosensitive groups) such as 3,5-diaminobenzoic ethyl acrylate ester, 40W90mol%, preferably 50W 80mol% and B2: another aromatic diamine of formula II (Ar2 is aromatic residue) such as m-xylylenediamine, 60W10mol%, preferably 50W20mol% is effected to form polyamic acid, then the polyamic acid is imidized.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-57620

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)3月24日
 C 08 G 73/10 1 0 1 2102-4J
 // C 07 C 93/26 7162-4H
 101/68 7003-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド

⑰ 特 願 昭59-181567

⑱ 出 願 昭59(1984)8月30日

⑲ 発 明 者 中 島 紘 平 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
 ⑲ 発 明 者 西 尾 一 章 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
 ⑲ 発 明 者 小 山 俊 哉 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内
 ⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 書

1. 発明の名称

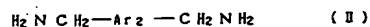
有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

芳香族テトラカルボン酸成分と、下記一般式(Ⅰ)で表される芳香族ジアミン化合物40～90モル%及び下記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物60～10モル%との、共重合体からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド。



(但し、上式中、 Ar_1 は感光基を含有する芳香族残基を示す。)



(但し、上式中、 Ar_2 は芳香族残基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有機溶媒に対する溶解性が優れ、有機溶媒に溶解した場合に充分な貯蔵安定性を有する、高分子鎖中に感光基を含有する高感度の新規

な芳香族ポリイミド、詳しくは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、且つ無色で透明性に優れた膜を形成でき、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料等として好適な、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドに関する。

(従来の技術)

半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料は、耐熱性及び絶縁性に富むことが要請される。斯る観点から、上記のパッシベーション膜等を、絶縁性と共に耐熱性の高いポリイミドで形成することが従々提案されている(特開昭49-115541号公報、特開昭54-116216号公報、特開昭54-116217号公報、特開昭55-45747号公報、特開昭55-45748号公報及び特開昭56-45915号公報等参照)。

また、有機溶媒可溶性のポリイミド(感光基を

特開昭61- 57620 (2)

有しない)に、光硬化性基を有する単量体を混合して光硬化させるようにした耐熱性フォトレジスト組成物(特開昭54—109828号公報等参照)も提案されている。

また、テトラカルボン酸二無水物と光架橋性不飽和二重結合を含むジアミン化合物、例えばジアミノカルコンとを反応させて、感光性及び耐熱性等に優れたポリイミドを得ることが提案されている(特開昭57—131227号公報参照)。

(発明が解決しようとする問題点)

上述の特開昭49—115541号公報、特開昭54—116216号公報、特開昭54—116217号公報、特開昭55—45747号公報、特開昭55—45748号公報及び特開昭56—45915号公報等に記載の提案のうちポリイミドを用いたものは、溶媒不溶性で感光基を有しておらず、上述の提案においては、感光基を含有するポリマーは、何れもポリイミド前駆体であるポリアミック酸のカルボキシル基をアミド化、エステル化などして変性した形であり、光硬化時にイ

ミド化してポリイミドとするか、又は光硬化後ポストバークしてポリイミドとする必要がある。

また、特開昭54—109828号公報等に提案されている耐熱性フォトレジスト組成物は、光硬化性が劣り、しかも光硬化後のポリイミドの耐熱性も充分ではない。また、耐熱性に優れている芳香族ポリイミドは、一般に溶媒に対する溶解性が劣るので、光硬化後未露光部を有機溶媒に溶解させる工程を含むレリーフパターンの形成には適さない。

また、特開昭57—131227号公報に提案されているポリイミドは、感光性に優れているが、有機溶媒に対する溶解性が劣るため、溶解に長時間を要し、レリーフパターンを形成する上で実用上の問題がある。

更に、芳香族ポリイミドは耐熱性には優れるが、着色が認められ、着色を嫌う用途には問題がある。また、ジアミン成分が感光基を含有するジアミンのみからなるポリイミドは、貯蔵安定性が悪く、レリーフパターンの形成が不可能である。

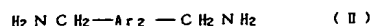
(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上述の現状に鑑み、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、且つ無色で透明性に優れたレリーフパターンを容易に形成し得る、芳香族ポリイミドを提供することを目的として種々検討した結果、芳香族テトラカルボン酸またはその二無水物と、2つの特定の芳香族ジアミン化合物との、共重縮合物からなる芳香族ポリイミドが、光透過性に優れ、高い感光性を有すると共に有機溶媒可溶性で、且つ有機溶媒に溶解した場合に充分な貯蔵安定性を有しており、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、芳香族テトラカルボン酸成分と、下記一般式(Ⅰ)で表される芳香族ジアミン化合物40～90モル%及び下記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物60～10モル%との、共重縮合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドを提供するものである。



(但し、上式中、 Ar_1 は感光基を含有する芳香族残基を示す。)



(但し、上式中、 Ar_2 は芳香族残基を示す。)

以下に本発明の感光性ポリイミドについてその製造法と共に詳述する。

前記共重縮合物からなる本発明の感光性ポリイミドの典型的な構造は、略等モルの酸成分とジアミン成分との共重縮合物からなり、ジアミン成分中、前記一般式(Ⅰ)で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物との割合は前者40～90モル%に対し後者60～10モル%、好ましくは前者50～80モル%に対し後者50～20モル%である。

前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物が全ジアミン成分に対して10モル%より少ない場合には、得られるポリイミドはポリマー溶液とした時の貯蔵安定性が乏しく、また、60モル%より多い場合には、得られるポリイミドは前

特開昭61- 57620 (3)

記一般式(1)で表される芳香族ジアミン単位の減少により、光感度が低下し好ましくない。

そして、本発明の感光性ポリイミドは、次の如き方法で製造される。

即ち、本発明の感光性ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸成分と、前記一般式(1)及び(II)で表される2つの芳香族ジアミン化合物とを共重合してポリアミック酸となし、更に該ポリアミック酸を脱水閉環(イミド化)することにより前記共重合物を合成して得られる。

本発明の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記芳香族テトラカルボン酸成分としては、具体的には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、またはその二無水物及び3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、またはその二無水

物があげられ、上記芳香族テトラカルボン酸のエステル化物、塩などでもよいが、特にビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

また、ジアミン成分の一つである前記一般式(1)で表される芳香族ジアミン化合物としては、感光性の炭化水素不飽和基を有する芳香族ジアミンであれば良く、例えば、3, 5-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エステル、3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル、3, 5-ジアミノ安息香酸グリシジルアクリレートエステル、2, 4-ジアミノ安息香酸グリシジルアクリレートエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸グリシジルメタクリレートエステル、2, 4-ジアミノ安息香酸グリシジルメタクリレートエステル、3, 5-ジアミノ安息香酸ケイ皮エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸ケイ皮エステルなどの安息香酸エステル類；3, 5-ジアミノベンジルアクリレート、3, 5-ジアミノベン

ジルメタクリレート、2, 4-ジアミノベンジルメタクリレートなどのベンジルアクリレート類などをあげることができる。

また、もう一つのジアミン成分である前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的にはm-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどをあげることができる。

前記一般式(1)で表される芳香族ジアミン化合物は、必要に応じ2種以上併用しても良く、又これに併用される前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物も、必要に応じ2種以上併用することが可能である。

また、本発明の感光性ポリイミドは、前記2種類の芳香族ジアミン化合物と共に、第3のジアミン成分として、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-トリジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)

アロバン、o-トリジンスルホンなどの芳香族ジアミン化合物を共重合させることができる。これらの芳香族ジアミン化合物の使用量は、全ジアミン成分に対して約20モル%以下とするのが適当である。

本発明の感光性ポリイミドは、ポリイミド0.5g/N-メチル-2-ピロリドン100mlの濃度の溶液として30℃において測定した対放粘度が0.1~1.5特に0.2~1.0の範囲内にあるものが好ましい。

本発明の感光性ポリイミドの製造について更に詳述すると、前記共重合物を合成する際の前記芳香族テトラカルボン酸成分と前記2つの芳香族ジアミン化合物からなるジアミン成分との使用割合は略等モルであり、又、前記一般式(1)で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物との使用割合は、前者が40~90モル%で後者が50~10モル%である。そして、それらの合成反応は、比較的低温下に、先ず重合反応を行わせ、次いでイミド

特開昭61- 57620 (4)

化反応を行わせる二段階反応によるのが好ましい。

即ち、先ず、有機溶媒中で100℃以下、好ましくは80℃以下の反応温度で1〜48時間重合反応を行い、次いで、この重合反応によって得られるポリアミック酸溶液を有機溶媒で希釈した後、100℃以下、好ましくは80℃以下の反応温度で無水酢酸、ピリジン、第3級アミンなどのイミド化剤を加えて0.5〜5時間イミド化反応を行うのが好ましく、その結果前記共重合物が合成され本発明のポリイミドが得られる。

上記重合反応及び上記イミド化反応における有機溶媒としては、例えばN、N-ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどが用いられる。

尚、本発明においては、前記共重合物は、前記芳香族テトラカルボン酸成分と前記芳香族ジアミン化合物成分とを有機溶媒中で100℃以上の

高温において一段階で重合・イミド化反応を行うことによっても合成することができ、前述の如く、二段階で行うことにより、安定した生成物を得ることができる。

本発明のポリイミドの製造に用いられる前記一般式(1)で表される芳香族ジアミン化合物において、ジアミノ安息香酸エステル類及びジアミノベンジルアクリレート類は、新規化合物であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては次のような方法をあげることができ、

(1)ジアミノ安息香酸エステル類の合成法

ジニトロ安息香酸クロリドと、ヒドロキシエチルメタクリレートなどを反応させ、次いで反応物を還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

(2)ジアミノベンジルアクリレート類の合成法

ジニトロベンジルアルコールと、アクリル酸クロリドなどを反応させ、次いで反応物を還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物

を合成する方法をあげることができる。

而して、本発明の感光性ポリイミドは、レリーフパターン形成材料として使用する場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。この有機溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホアミドなどをあげることができ、更に、キシレン、エチルセロソルブ、ジグライム、ジオキサンなどと前記溶媒との混合溶媒を用いることもできる。上記感光性ポリイミド溶液の好ましい濃度は3〜30%である。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じて、増感剤及び光重合開始剤を添加することができる。

上記増感剤及び光重合開始剤としては、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、2-ヒープチルアントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ジエチルチオキサ

ントン、ベンジルなどをあげることができ、またその添加量は感光性ポリイミド100重量部に対して0.1〜10重量部、特に0.2〜6重量部とするのが好ましい。これらの増感剤及び光重合開始剤の添加量が0.1重量部より少ないと添加効果が充分にみられず、また10重量部より多くしてもポリイミド溶液の粘度上昇がみられない。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、更にその増感効果を高めるために、N、N-ジメチルアミノ安息香酸エチルやN、N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルなどの増感助剤を添加することが好ましい。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じて、エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物を添加することができる。

上記エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタ

特開昭61- 57620 (5)

ンテトラ (メタ) アクリレート、N、N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリス (ヒドロキシエチルアクリロイル) イソシアヌレートなどをあげることができる。

また、上記の感光性ポリイミド溶液は、そのままでも安定であるが、更にその安定性を向上させるために、熱重合禁止剤を添加することができる。

上記熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどをあげることができる。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、支持基板との接着性を向上させるために、適宜、接着助剤を添加することができる。

上記接着助剤としては、例えば、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミ

ノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランなどをあげることができる。

本発明の感光性ポリイミドによれば、上記の如く感光性ポリイミド溶液を調整することにより次のようにしてレリーフパターンを形成することができる。

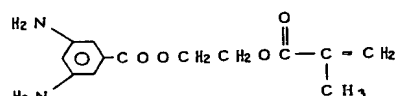
即ち、先ず、上記の感光性ポリイミド溶液を基板上に塗布し、これを乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布は、例えば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもなくてもよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで未露光の部分を実像液で洗い流すことによりポリイミドのレリーフパターンを得る。上記の実像液としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エタノールなどの混合系を用いることができる。

ールなどとの混合系を用いることができる。

(実施例)

以下に、本発明の感光性ポリイミドの製造に用いられる芳香族ジアミン化合物の合成例、本発明の感光性ポリイミドの製造を示す実施例及び本発明の感光性ポリイミドの効果を示す種々の物性試験及びその結果を、比較例と共に挙げる。

合成例 1



3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸

エステル合成

第一工程

3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸

エステルの合成

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 29.6 g とピリジン 18.1 g を THF (テトラヒドロフラン) 200 ml に溶解した溶液に、3, 5-ジニトロ安息香酸クロリド 50 g を THF 150 ml に溶

解した溶液を滴下ロートから 5~6℃ で滴下して 1 時間に加えた。滴下後、更に 10~15℃ で 1 時間攪拌した。その後、ブフナーロートを用いて析出したピリジン塩酸塩を遊離し、母液を濃縮した後、水中に注ぎ込み白黄色の沈降物を析出させた。

得られた沈降物をデカンテーションにより数回洗浄後、真空中で乾燥し、3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 60 g を得た。

第二工程

3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステルの還元

第一工程で得られた 3, 5-ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 5 g を酢酸 36 ml に溶解した溶液を、鉄粉 27 g を水 15 ml / 酢酸 35 ml に懸濁させた溶液に反応温度が 25℃ ± 3℃ に保持されるように攪拌しながら 2~4 ml ずつ加えた。約 20 分間で添加を終え、更に 10 分間攪拌した。

その後、ブフナーロートを用いて、過剰の鉄分

特開昭61- 57620 (6)

を分離した濾液に氷を入れて約0℃とした後、ア
ンモニア水でpHを8付近にし、酢酸エチルを用い
て抽出し、水洗乾燥後、酢酸エチルを除去し、粗
目的物2.75g(収率67.5%)を得た。この粗
目的物の精製はカラムクロマトグラフィーにより
行った。即ち、65mmφのカラムにワコーゲル(C-
200)200gを充填し、酢酸エチルとベン
ゼンの1:1の混合溶媒を展開溶媒として分離
し、目的物1.8gを得た。

融点 88~89℃

元素分析値 (C₁₃H₁₅N₂O₄として)

	C	H	N
実測値(%)	59.36	6.08	10.49
計算値(%)	59.08	6.10	10.60

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル
及びH-NMRスペクトルを測定し、目的物であ
ることを確認した。

300g、展開溶媒ベンゼン/酢酸エチル=1vol
/1vol)により精製し、薄黄白色結晶の3.5
—ジニトロベンジルアクリレート42.8g(収率
84%)を得た。

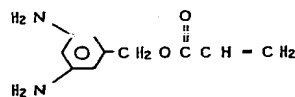
第二工程

3, 5—ジニトロベンジルアクリレートの還元

第一工程で得られた3, 5—ジニトロベンジル
アクリレート20gを酢酸140gに溶解した溶
液を、鉄粉140gを酢酸70g/水70gに懸
濁させた溶液に攪拌しながら20~25℃で少量
ずつ加え反応させた。

反応後、経過し、過剰の鉄粉を除去した後、濾
液をアンモニア水で中和し、酢酸エチル2.3ℓで
抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで一夜乾
燥した後、酢酸エチル層を20~40mlに濃縮し
た。得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィー
(カラム50mmφ、シリカゲル ワコーゲルC-
200 150g、展開溶媒ベンゼン/酢酸エチ
ル=3vol/2vol)により精製し、白色結晶の目
的物10.5g(収率68.9%)を得た。

合成例2



3, 5—ジアミノベンジルアクリレートの合成

第一工程

3, 5—ジニトロベンジルアルコールのアクリ
ロイル化

3, 5—ジニトロベンジルアルコール40gを
THF400mlに溶解した溶液に、トリエチルア
ミン40.4gを加え、更にこの溶液に攪拌しなが
ら3~4℃でアクリル酸クロリド20gのTHF
200ml溶液を40分間で滴下して加えた。滴下
終了後、更に1時間攪拌した。その後、この溶液
をプフナーロータを用いて濾過し、濾液をエバポ
レーターで減圧下THFを除き、濃縮液を2.5ℓの
水中に注ぎ込み生成物を析出させ、これを濾集し、
乾燥し、粗ジニトロ化物46gを得た。

得られた粗ジニトロ化物をカラムクロマトグラ
フィー(カラム65mmφ、ワコーゲルC-200

元素分析値 (C₁₃H₁₂N₂O₆として)

	C	H	N
実測値(%)	62.24	6.46	14.58
計算値(%)	65.49	6.29	14.57

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル
及びH-NMRスペクトルを測定し、目的物であ
ることを確認した。

実施例1

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)31.3
mlに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカル
ボン酸二無水物6.067gと合成例1で合成した
3, 5—ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エ
ステル3.842gとm-キシリレンジアミン0.8
43gを加え、20℃で24時間攪拌して反応さ
せポリアミック酸を得た。

次に、このポリアミック酸にNMP153.7ml
を加え希釈したのち、無水酢酸41.12g、ピリ
ジン15.93g及びベンゼン30.1mlを加え、4
0℃で4時間反応させポリイミド化物を得た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下

特開昭 61- 57620 (7)

して加え、ポリイミドを析出させ選別して、白色のポリイミド粉末（本発明のポリイミド）を得た。
実施例 2 及び 3、並びに比較例 1～3

実施例 1 における、ポリアミック酸の合成及び該ポリアミック酸のイミド化の条件を、それぞれ下記表—1 に示す条件に代えた以外は実施例 1 と同様にしてそれぞれ下記表—1 に示す性状のポリイミドを得た。

表 — 1

実施例 No.	ポリアミック酸の合成				イミド化				ポリイミドの性状
	NMP の使用量 (ml)	*1 酸の使用量 (g)	*2 感光基ジアミン及び使用量 (g)	*3 ジアミン及び使用量 (g)	NMP (ml)	無水酢酸 (g)	ピリジン (g)	ベンゼン (ml)	
実施例 2	8.7	1.084	(B) 0.488	(a) 0.251	23.2	6.95	2.65	4.5	白色粉末
実施例 3	6.8	1.138	(A) 0.527	(a) 0.158	23.8	7.06	2.70	4.6	白色粉末
比較例 1	11.0	1.220	(B) 1.095	—	32.1	8.46	3.23	5.3	白色粉末
比較例 2	9.9	1.464	(B) 0.938	(b) 0.161	33.4	9.10	3.48	6.5	黄色粉末
比較例 3	9.1	1.264	(B) 0.810	(c) 0.274	30.4	7.82	2.98	5.9	黄色粉末

註) *1 : 2, 3, 3', 4' —ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

*2 : (A) は 3, 5—ジアミノベンジルアクリレートを示し、(B) は 3, 5—ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステルを示す。

*3 : (a) は m—キシリレンジアミンを示し、(b) は m—フェニレンジアミンを示し、(c) は o—トリジンを示す。

特開昭61- 57620 (8)

物性試験例 1

上記実施例 1～3 及び比較例 1～3 で得たポリイミドについて下記 (1)～(6) の物性試験を行い下記表一 2 に示す結果を得た。

(1) ポリイミドの粘度

ポリイミド 0.5g / NMP 100ml の濃度のポリイミド溶液を 30℃ で対数粘度を測定した。

(2) ポリイミドの NMP に対する溶解性

常温において NMP に対するポリイミドの溶解度 (wt%) を測定した。

(3) ポリイミドの光透過性

ポリイミド 50mg / NMP 100ml の濃度のポリイミド溶液を、日立 330 型自記分光光度計により、1cm 厚さの石英セルを用いて測定した。

(4) ポリイミド溶液の貯蔵安定性

ポリイミドの NMP 10% 溶液を、5℃ で 1 週間密閉して保管した時の状態を観察した。

(5) 熱分解開始温度

理学電気熱差動熱天秤 TG-DSC により、重量減の開始温度を測定した。

(6) 光硬化特性

ポリイミドの NMP 16% 溶液に、ポリイミドに対し 3% の 2-クロルチオキサントン及び 4% の N, N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルを添加して調製した感光性ポリイミド溶液をガラス板上に回転塗布機 (1000～2000rpm) を用いて塗布し、90℃ で 20 分間乾燥して数 μ m の厚さ (下記表一 2 参照) の薄膜を作成し、この薄膜について下記の光感度及び解像力の試験に供した。

① 光感度

上記薄膜を、超高压水銀灯 (ジェットライト 2 kW) を用いて、照度 7.2mW / cm^2 (350nm) で照射して光硬化させ、光硬化する迄の光照射量 (J / cm^2) を測定した。

② 解像力

上記薄膜についてテストチャートとして凸版印刷 80 型ネガ型テストチャート (トッパンテストチャート N、最小線巾 $0.98 \pm 0.25 \mu$) を用いてレリーフパターンを形成し、パターンの良否を判定した。

表 一 2

感光性 ポリイミド	対数粘度 (30℃)	NMPに 対溶解性 (wt%)	ポリイミドの光 透過性		貯蔵安定性	熱分解開始温度 (℃)	光硬化特性		
			波 長				光 感 度		解像力
							薄膜の厚さ (μm)	光照射量 (J/cm ²)	
			365nm (%)	405nm (%)					
実施例 1	0.39	> 20	51	> 98	良	312	2.5	0.35	良
実施例 2	0.36	> 20	58	> 98	良	324	2.0	0.50	良
実施例 3	0.61	> 20	42	> 98	良	310	2.8	0.22	良
比較例 1	0.38	20	50	98	ゲル化	310	—	—	—
比較例 2	0.36	15	6	85	良	330	2.2	2.0	否
比較例 3	0.52	> 20	2	62	良	325	2.6	2.5	否

注) 比較例 1 では、ポリイミド溶液がゲル化したため、光硬化特性の

測定ができなかった。また、比較例 2 及び 3 では、現像時に解像

力パターンが剥離した。

特開昭61- 57620(9)

物性試験例 2

実施例 1 で得たポリイミドを用い、前記光硬化特性と同様な条件で薄膜を作成し（白化せず平滑な膜が得られた）、パターン形成後、窒素雰囲気下 400℃ で 30 分間熱処理したところ、パターン膜は厚さ 2 μm で淡黄色透明であった。

〔発明の効果〕

本発明の感光性ポリイミドは、高分子鎖中に感光基（光重合可能な基）を有し、且つ酸成分が芳香族テトラカルボン酸、その二無水物などで、ジアミン成分が前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物である共重合体であり、光透過性及び光硬化性に優れ、高い感光性と十分な耐熱性を有すると共に有機溶媒に対する溶解性が優れ且つ有機溶媒に溶解した場合に十分な貯蔵安定性を有しており、そのため、高い湿度雰囲気下でも白化し難く、光化学的手段によってレリーフパターンを容易に形成することができ、且つレリーフパターンを形成する場合、従来の非感光性ポ

リイミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要とせず、また、光重合開始剤や増感剤を添加した場合にも、感光性ポリイミドの有機溶媒溶液を基板に塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードすることなく、均一な膜を得ることができ、更に、感光性ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のように画像形成後イミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。しかも、本発明の感光性ポリイミドにより形成したレリーフパターンは、耐熱性、電氣的及び機械的性質に優れたものであり、半導体工業における固体素子の絶縁体膜やパッシベーション膜として有効であるばかりでなく、ハイブリッド回路やプリント回路の多層配線構造の絶縁膜やソルダーレジストとして用いることができる。また、本発明の感光性ポリイミドは、無色で透明性に優れたものであるため、画像素子などの用途に無色透明な保護膜を形成することができる。更

に、本発明の感光性ポリイミドは、光透過性及び光硬化性に優れているために厚みのある膜を形成することができる。

特許出願人

宇 部 興 産 株式会社

代理人 弁理士

羽 鳥

